溶融めっきの現状と動向

近 藤 隆 明*

The Present and Future Trends in the Hot-Dip Plating

Takaaki KONDO*

Key Words : Hot-Dip plating, Galvanizing, Zn-Al alloy coating, Aluminizing, Terneplate

近年、鉄鋼製品の防錆強化に対するニーズが高まっている。数ある表面処理のうち、溶融めっきについてその製品、用途及び現状の技術と今後の動向について解説する。

1. はじめに

鉄のもつ優れた特性は、強度、加工性、経済性である。そして、錆びやすいという唯一の欠点を補うのが各種の表面処理であると言える。この表面処理は商品価値を高める目的で古くから行われてきたが、特に最近、表面処理製品の生産は急速に増加し、用途も拡大している。

石油危機以来の省エネルギー、省資源への要請と生活様式の変化、価値観の多様化、高級化指向という時代の流れの中で需要家ニーズは大きく変化してきた。特に自動車工業では、車体防錆手段として従来の冷延鋼板に代わり表面処理鋼板の採用が増大している。家電業界では高機能、高級な商品化、工程の省略などの目的で表面処理鋼板の使用拡大がある。建築建材関連もメンテナンスフリーのニーズが高まり、高耐食性商品が望まれ需要が伸びている。

このような背景のなか、数ある表面処理技術の

うち特に溶融めっきに限定して溶融めっき製品とその動向について概説する。

2. 溶融めっきの分類と用途

2.1 溶融めっき製品の分類

現在主に製造されている溶融めっき製品は図1に示したような分類になる。

溶融亜鉛めっきは、従来鋼板のめっきとして屋根、壁などの建材や容器を対象としたものから、家電製品用として使用されるに至り、ここ数年の生産の伸びは著しい。溶融亜鉛めっきは鋼板に限らず土木、建築、動力、通信、農畜産、スポーツ、レジャー関係の大型構造物から小物まで広く利用されている。それは亜鉛のもつ優れた犠牲防食性と鉄との密着性、さらには経済的にも他のめっきに比べ優位なことによっている。

表面仕上げとしては花柄模様（スパングル）を有するレギュラー材、花柄模様を消したミニマイ

図1 溶融めっきの分類

*NKK 鉄鋼研究所（〒210 神奈川県川崎市川崎区南渡田町1-1）
NKK Corp., Steel Research Center(1-1, Minami-watarida-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210)

ズドスパングル材がある。

合金化溶融亜鉛めっき鋼板は溶融亜鉛めっきした鋼板の表面を加熱し、めっき層を合金化することにより製造される。これは塗料密着性、塗装後耐食性が通常溶融亜鉛めっき鋼板に比べ優れることから、塗装下地用として使用されており、自動車用を中心にここ数年の生産量の伸びは著しい。両面合金化処理をしたものと、差厚めっきを行うことにより、薄めっき側のみめっき表面まで合金化したいわゆるワンアンドハーフと呼ばれる製品がある。後者では、合金化した薄めっき側を塗装性重視面に、非合金の厚めっき側を耐食性重視面に用いることができる。

また、最近では自動車外板用として合金化溶融めっき皮膜の上層に鉄リッチな電気めっき皮膜を有する2層型溶融亜鉛めっき鋼板が開発され、多く使用されるようになってきている。

亜鉛-アルミニウム系めっきは、最近の省資源化と酸性雨などによる使用環境の変化を背景に建材分野を中心に、従来の亜鉛めっきより更に高耐食性、高耐候性を有する表面処理として、鋼板や線材のめっきに多く使用されるようになってきた。亜鉛の鉄に対する犠牲防食にプラスしてアルミニウムの不動態機能を兼ねそなえている。亜鉛-アルミニウム系めっきの中にはZn-5%Al系のものと、Zn-55%Al-1.6%Si系がある。

溶融アルミニウムめっきの製造法としてはフラックス法とゼンジミア法とがあり、前者は主に構造

物やワイヤーなどの鋼材製品のめっきに利用され、後者は鋼板の連続めっきに用いられている。タイプIと呼ばれるSiを5～10%添加した耐熱加工用と純アルミニウムめっきで耐食性を重視したタイプIIがある。

すずを約15%含むPb-Sn系合金（ターン合金）めっきは溶融法で主に鋼板にめっきされている。このめっきは耐食性、特に耐薬品性に優れているばかりでなく、半田性をも兼ね備えている。

2. 2 溶融めっき鋼板の用途

鋼板の溶融めっきにつき少し詳しく説明する。溶融めっき鋼板は主に連続法で製造されており、その用途を分類すると表1のようである。

2. 2. 1 自動車

自動車の防錆対策は輸出車を中心に強化され、現在は外面錆なし5年-穴あきなし10年をガイドラインとしている。それにともない自動車素材は従来の冷延鋼板や熱延鋼板から表面処理鋼板へ、それも両面厚めっき化となっている。表1に見られるように合金化溶融亜鉛めっき鋼板を中心に、自動車の部品ごと最適なめっき製品として数多く使用されている。ロッカーパネル、ドア、フェンダーなどの下部は排水が悪く塵埃や融雪塩がたまりやすく、内部より穴あき腐食を起こす。フード、ドア、フェンダーなどの外面は石や砂などにより塗膜が傷つけられ錆が発生する。このような塗装後耐食性が要求される部位には、特に合金化溶融亜鉛めっき鋼板が多く使用されるようになった。

表1 溶融めっき鋼板の主な用途（国内）

種 類	自 動 車	家 電	建 材
溶融亜鉛めっき鋼板		洗濯機、冷蔵庫、乾燥機、空調機内板	屋根、壁、配電盤、ダクト
合金化溶融亜鉛めっき鋼板	車体内外板、床、ホイールハウス、クロスメンバー、バンパー、補強材	洗濯機、冷蔵庫、自動販売機外板	ドア、シャッター、サッシ
亜鉛-アルミニウム合金めっき鋼板		オーブン、ストーブ、電子レンジ	屋根、金属瓦、壁、ダクト
溶融アルミニウムめっき鋼板 Type 1	マフラー、排気系部品、防熱板	オーブン、トースタ、乾燥・熱器具	煙 突
Type 2			屋根、壁、ダクト
溶融ターンめっき鋼板	燃料タンク、ラジエター	シャーシ、シールドケース	化学工場の屋根、壁

アルミニウム-鉄合金の高温域での熱的安定性に加え、アルミニウムのもつ耐高温酸化性、排ガスに対する耐食性を生かし、溶融アルミニウムめっき鋼板は自動車のイグゾーストチューブ、マフラーなどの排気系部材に使用されている。

ターンめっき鋼板は湿潤状態での耐食性に優れ腐食生成物も少ないため、自動車のガソリントankを中心に年々生産量が増加している。さらに半田性、溶接性に優れているほか、下地との密着性も良好なことからラジエターにも使われている。

2. 2. 2 家電製品

家電製品にもそれぞれのニーズに合わせて溶融めっき鋼板が使われている。屋外で使用される製品には高耐食性を考え比較的厚めっきの溶融亜鉛めっき鋼板が使われている。塗装後の耐水密着性が要求される洗濯機、冷蔵庫、自動販売機外板などには合金化溶融亜鉛めっき鋼板が、また、内板には溶融亜鉛めっき鋼板が使用されている。特に家電製品に利用される場合は意匠性に重きが置かれるため、溶融亜鉛めっき特有のスパングルを消し、均一外観の表面仕上がり美しいミニマイズドスパングルと呼ばれ製品が用いられる。

石油ストーブやオープンなどの耐熱部品熱反射部には、高温での熱反射率が高いZn-55%Al系またはAl系の溶融めっき鋼板が使用されている。

2. 2. 3 建材

屋根や壁などの建材分野では酸性雨に代表されるように使用環境が厳しくなる一方、製品のプレハブ化も進み使用する鋼板に対して高耐食性、高加工性の要望が高まってきた。そこで従来の溶融亜鉛めっき鋼板より耐食性において優れる溶融亜鉛-アルミニウム合金めっき鋼板の使用が広がってきている。

また、化学工場の屋根、壁にはターンめっき鋼板が使用されるケースもある。

2. 3 溶融亜鉛めっき鋼構造物の用途

鋼板以外の鋼構造物、鋼材にはいわゆる「どぶ漬け」と呼ばれる浸せき方法で製造される溶融亜鉛めっきが最も幅広く利用されている。道路関係ではガードレール、照明柱、標識柱、橋梁に利用されている。電力通信関係では送電鉄塔、架線金具、土木関係では落石防護部材、フェンス、建築

図2 溶融亜鉛めっき生産量の推移

出所：日本溶融亜鉛鍍金協会資料および
亜鉛鉄板会資料

足場に採用されている。その他鉄道関係の架線、車両収容庫や造船関係の船内配管、マストと最近需要の高まっている農漁業関係の建屋やサイロに溶融亜鉛めっきが採用されている。

最近建設が盛んになってきた長大吊橋のメインケーブルは連続法でめっきされた溶融亜鉛めっき鋼線が束ねられて施工されている。

3. 溶融めっきの生産量

特に生産量の多い溶融亜鉛めっきの生産量推移を図2に示した。

鋼管の溶融亜鉛めっきは昭和48年の85万トンでピークに低下し、現在では46万トン/年とほぼ半減した。鋼管以外の鋼構造物の溶融亜鉛めっきは逆に石油ショック以降は上昇し、近年公共投資が活発になったのに伴いさらに上昇してきた。亜鉛鉄板、着色亜鉛鉄板を含めた溶融亜鉛めっき鋼板類は毎年その生産量を伸ばしているが、中でも片面の付着量が60g/m²以下の溶融亜鉛めっき鋼板の伸びが著しい。そして、自動車防錆強化が積極的に進められるようになった昭和60年に入り、溶融亜鉛めっき鋼板の生産量は亜鉛鉄板を抜いた。鋼板類の溶融亜鉛めっきは平成元年には700万トンを超える生産量となった。溶融亜鉛めっき鋼板の生産量の伸びは、ゼンジミア法を採用したプロセスの連続化、高速化の実現による。ガスワイピング法の最適化によりラインスピードは200m/minまで高速化され、大能力型、省力、省エネルギーをはかって生産性を高めている。日本と西側

図3 日本と西側世界における溶融亜鉛めっき設備能力の推移¹⁾

世界における連続溶融亜鉛めっきの設備能力の推移を図3¹⁾に示したが、最近になり世界的にも設備能力の増強傾向が見られる。国内の連続溶融亜鉛めっき鋼板の製造ライン数は、平成元年には37基のラインが稼働しており生産能力合計は620万トン/年である。ラインの新設は盛んで、平成2年には4ライン（生産能力合計145万トン/年）が新たに稼働し、3年以降に更に5ライン（同174万トン/年）が計画されている。新設されるラインは板幅1550mm以上で3万トン/月以上の能力が主体となり4万トン/月という高生産ラインもある。平成5年時点で生産能力は1000万トン弱/年となる見通しである。

一方の電気亜鉛めっきラインが今後数年間で1ラインしか計画がないのと比べ溶融亜鉛めっきに対するユーザーニーズが高いことがうかがえる。

その他の溶融めっきの国内の生産量は溶融アルミニウムめっき鋼板は約40万トン弱/年、溶融ターンめっき鋼板は24万トン/年の生産量であると推定される。亜鉛-アルミニウム系ではZn-55%Al-1.6%Si合金めっきが15万トン/年と推定される。

4. 技術動向

4.1 溶融亜鉛めっき

溶融亜鉛めっき鋼板の製造技術はこれまで述べたように自動車用として使用されるようになり一段と飛躍した。使用する鋼板も自動車用では高加工性が要求されるため超低炭素鋼にTi, Nbを添

加し鋼中のC, Nを固定した超深絞り用の鋼も用いるようになった。これら鋼板と溶融亜鉛とで生ずる合金層の形態²⁾やめっき密着性に及ぼす侵入板温と浴中Alの影響³⁾が研究されて実用化され、最適操業範囲が明らかにされている。

自動車の軽量化はCAFE（メーカー別燃料効率基準）対策として一段と厳しくなった。これまでも35~55kgf/mm²程度の高強度溶融亜鉛めっき鋼板は製造されているが、添加されているSi, Mnの易酸化性元素が焼鈍時に鋼板表面に酸化物として濃化し亜鉛との濡れ性を劣化させる。この改善法としてめっき浴温を上げる⁴⁾、めっき浴中Al濃度を上げる⁵⁾などの改善策が有効であることがわかっている。

鋼板以外の鋼材、鋼構造物の溶融亜鉛めっきは浸せき法で行われている。めっき付着量は浸せき時間と浴温で決まるが鋼材の材質にも影響される。鋼中のSi, Pが増加するとFe-Zn合金化反応が促進され付着量が増大する。異常な場合はめっき表面まで合金層が発達した「やけ」という状態になる。

図4⁶⁾に示したように鋼中のSiが0.07%程度るときめっきやけが顕著である。この防止法としてサブスケール層が完全に除去されるまで酸洗を行うなどの対策が知られている⁷⁾。

鉄塔用鋼材も高送電圧化による鉄塔の大型化で、高張力化(60kgf/mm²)の傾向にある。これらの溶接熱影響部の耐溶融亜鉛脆化を改善する必要がある、Zr添加により改善されることがわかって

図4 めっきやけ評点とSi量の関係⁸⁾

いる⁹⁾。

鋼線の溶融亜鉛めっきの付着量は木炭絞り、石棉絞りによりコントロールされるが通常は $50\mu\text{m}$ 厚($350\text{g}/\text{m}^2$)以下である。ガスワイピング法では $70\mu\text{m}$ 程度の厚めっきも可能で操業も $135\text{m}/\text{min}$ ($1.25\text{mm}\phi$ の鋼線)で行える。他に電磁絞りも検討されている⁹⁾。

4. 2 合金化溶融亜鉛めっき

自動車用鋼板として使用される防錆鋼板は、耐食性のほかに塗装性、加工性、溶接性などの性能が要求される。通常亜鉛めっきでは、耐食性は亜鉛の犠牲防食作用で得られるが、亜鉛と鉄との腐食電位差が大きいため塗装後のブリストーを発生しやすい。そこで、塗装後耐食性を向上する目的で自動車用内板としては合金化溶融亜鉛めっき鋼板が採用された。

溶融亜鉛めっき後、加熱によりZnを鋼板中に拡散させ、めっき層中の鉄濃度が10%程度のZn-Fe合金を作る。こうすることで純亜鉛より腐食電位が貴になり、電位差腐食や塗装後のブリストー発生が緩和される。また、合金層の融点は高くなるので溶接性も良好である。但し、厚目付になるとプレス加工時にめっき皮膜がはく離するパウダリングと呼ばれる欠陥が起こる。最近数年間は特にこの耐パウダリング性の向上に関する技術開発が精力的に行われた。

パウダリングは合金層中の脆い Γ 層($\text{Zn}_3\text{Fe}_{10}$)の生成と厚さによって影響を受けることが明らかにされた^{10), 11)}。更に Γ 相、 Γ_1 相の存在比率が合金化条件により異なることも調べられた¹²⁾。層構造の検討以外に、パウダリングに及ぼすめっき浴侵入板温、めっき浴中Al濃度、めっき浴温と合金化処理条件が明らかになった^{13), 14)}。さらに、合金化時の熱歪みを除くことも有効であることがわかった¹⁵⁾。耐パウダリング性以外にも、合金化めっき皮膜の表面性状におよぼす製造条件の影響も調べられている^{16), 17)}。合金化条件による表面結晶の違いを図5に示した。これらの研究開発の成果により加工性、成型性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板が製造されるようになった。

自動車用外板としての適性を満足するためには下塗り電着塗装時の耐クレタリング性を向上

図5 合金化条件とめっき皮膜表面結晶¹⁶⁾

- (a) 柱状晶, $450^\circ\text{C} \times 80\text{sec}$, $\text{Fe}\% = 9.9\text{Wt}\%$, $\text{Al}\% = 0.9\text{Wt}\%$
- (b) 塊状晶, $550^\circ\text{C} \times 5\text{sec}$, $\text{Fe}\% = 10.7\text{Wt}\%$, $\text{Al}\% = 0.21\text{Wt}\%$

させる必要があり、最上層に鉄リッチな合金層($\text{Fe-Zn}^{18)$, $\text{Fe-P}^{19)}$ を電気めっきした2層型合金化溶融亜鉛めっき鋼板が開発された。この鋼板は下層の亜鉛リッチな層により耐食性が、また上層の鉄リッチ層により電着塗装性およびプレス成型性が付与されており、自動車外板としての要求をほとんどすべて満足している。

4. 3 溶融亜鉛-アルミニウム合金めっき

現在鋼板、線材に実用化されている主な亜鉛-アルミニウム合金めっきはZn-5%Al-ミッシュメタルとZn-5%Al-Mg、それにZn-55%Al-Siの3種である。

Zn-5%Al-0.01%ミッシュメタルはILZROの後援のもとベルギーの金属研究所(CRM)が開発したGalfanと呼ばれる製品である。ミッシュメタルは鋼板に対するめっきぬれ性を向上させるため小さなめっき(ベアスポット)による欠陥を防止する。耐食性は塩水噴霧試験の赤さび発生時間で比較して通常の亜鉛めっきに比べて2~3倍良好であり塩害腐食環境で優れた耐食性を示す²⁰⁾。

Zn-5%Al-Mg系の特徴も更に高耐食な点にある。それはMg無添加のZn-Al系合金が微細な共

図6 国内臨海工業地帯における暴露試験によるめっき付着量と端面赤錆の関係（北九州市）²³⁾

図7 10ppm SO₂を含む湿潤雰囲気での耐食性（35℃，R. H.=93～94%）²⁵⁾

晶となるのに対し、Mg添加はZn-リッチ粒と共晶以外にZn溶出に対するバリアー層となるAl-リッチ粒があることによる²¹⁾。Mg添加のZn-Al系は塗装後耐食性、特に切断端面からのエッジクリープ抑制効果があることから塗装原板としても優れているので²²⁾、建材などにおいて耐久保証材として利用されるようになってきた。暴露試験による比較を図6に示した²³⁾。

Zn-5%Al系合金めっきの加工性は共通して良く、通常溶融亜鉛めっき鋼線では伸線減面率が20%程度で皮膜にラックが発生するのに対し、2浴法で製造された合金めっき鋼線では80%以上でもクラックは認められない²⁴⁾。良好な耐食性、加工性から鋼板はもとより線材への利用も増えている。

Zn-55%Al-1.6%SiはGalvalumeと呼ばれベスレーム社で開発された高耐食性の溶融亜鉛-アルミニウム合金めっきである。図7に示すように、SO₂環境での耐食性はZn-5%Al系の合金めっきと比較しても更に良好であることがわかる²⁵⁾。逆に折り曲げ加工時の耐クラック性については劣るため、その改善が検討されている。めっき後200℃程度の熱処理を施すことにより、皮膜中α相中の過飽和Al(β)が析出、粗大化し加工性が向上することが分っている²⁶⁾。

4. 4 溶融アルミニウムめっき

溶融アルミニウムめっき鋼板は鋼とアルミニウムの反応が速く合金層が厚く成長する。そのため加工時のめっき密着性が悪くなる。加工性を考慮して、通常はSiを5～10%添加した浴で溶融めっきをする。そうすることで非常に薄いAl-Fe-Si系の合金層が初期段階で形成されるので、Al-Feの合金化反応が抑制される。近年自動車の排ガス関連および家電の熱器具向けを中心に品質の改善や用途の拡大が進んでいる。

溶融アルミニウムめっきの優れた耐熱性も700℃以上の用途になると低炭リムド鋼や低Alキルド鋼では鉄とアルミニウムが合金化しめっき皮膜がはく離することがある。高温用途には母材としてTi添加鋼が優れており更にSi、Mnの添加により母材を強化した高耐熱性溶融アルミニウムめっき鋼板が開発されている²⁷⁾。

同じく高耐熱用途の母材としてステンレスも用いられている。この場合、環元焼鈍時に鋼板表面

図8 Al-9%Si浴のぬれ性に対するプレめっきの影響²⁸⁾

に濃化したCrやSiが溶融アルミニウムと鋼板とのめっきぬれ性を悪くする。この改善方法として図8に示したようにFe-BまたはNiのプレめっき法がある²⁸⁾。

鋼板以外にも鋼線、鋼管の溶融アルミニウムめっきがある。鋼管類はめっき後の加工性があまり要求されないのでSiを添加しない純アルミニウム浴を用いバッチ方式で製造されている。国内の殆どは溶融アルミニウム浴面上に溶融フラックスを置く一浴法で製造されている。最近は浴の大型化とフッ化物系フラックスにより仕上り外観を良くする技術が取り入れられている。

4. 5 溶融鉛—すず合金めっき

Pb-15%Sn合金めっきはターン合金と呼ばれ、めっき皮膜の耐食性は非常に良いが、めっき層は地鉄より腐食電位的に貴なのでピンホールがあると地鉄は早期に腐食する欠点があった。

この解決法としてめっき前に 1 g/m^2 以上のNiプレめっきをする方法が開発された²⁹⁾。プレめっきされたNiは溶融ターン合金とのぬれ性を向上するとともに耐食性に優れた均一で緻密なNi-Sn合金層を形成する。これにより図9に示すようSn濃度を通常の15%から8%にまで下げても耐ピンホール性は良好である。

高耐食性のほか、めっき皮膜の展延性に富むため加工性にも優れるが、これまで比較的限られた用途分野であった。今後は気水冷却によるミニマイズドスパンクル化に見られるよう³⁰⁾に外観上の品質向上をはかり新しい用途拡大を図るべきであろう。

図9 プレNi量の耐ピンホール性に及ぼす影響²⁹⁾

5. おわりに

溶融めっき製品は、合金化溶融亜鉛めっき鋼板に代表されるように、自動車の車体防錆鋼板としての品質要求を満足するための開発が精力的に行われた結果、ここ数年で飛躍的に生産量が伸びた。耐食性、加工性、溶接性などの性能以外に塗装性、表面外観を含めた総合評価を求められるようになった。これらに応えるべく品質改善の研究から製造プロセスの開発までが精力的に行われた結果、従来にない優れた表面処理鋼板が商品化された。

今後、使用される環境の変化に伴いユーザーのニーズは多様化し高度化してくることが予想される。それぞれの溶融めっき製品がそれぞれの特徴を生かしながら、新たなニーズに応えるための開発が行われることにより新しい機能を付加した製品となって行くことを期待する。

(1990-12-12 受理)

参考文献

- 1) 川崎文一郎；鉄鋼界，平成元年11月号，p.31
- 2) 西本昭彦，稲垣淳一，中岡一秀；鉄と鋼，72，899 (1986)
- 3) 田本仁一，三木徹夫，関屋武之，塚本 行；*ibid.*，70，[5]，S466 (1984)
- 4) 西本昭彦，稲垣淳一，中岡一秀；*ibid.*，68，1404 (1982)
- 5) 福塚敏夫，浦井正章，若井健二；*ibid.*，66，[4]，S494 (1980)
- 6) 首藤治三；第7回亜鉛めっき年間大会，p.15 (1988)
- 7) 高橋嘉彦，仲田哲也，浅井利彦；金属表面技術，35，470 (1984)
- 8) 小関智也，杉江英司，志賀千晃，上田修三，松山隼也，竹内幸正；鉄と鋼，70 [13]，S1382 (1984)
- 9) R. W. Whitton；*Wire Journal*，May，p.37 (1986)
- 10) 徳永良邦，山田正人，羽田隆司；鉄と鋼，72，997 (1986)
- 11) 中山元宏，沼倉行雄，金丸辰也；材料とプロセス，3，649 (1990)
- 12) 櫻井理孝，張 力偉，田尻泰久，近藤隆明，大北

- 智良；材料とプロセス，3，1527 (1990)
- 13) 浦井正章，寺田 誠，山口雅彦，野村伸吾；*ibid.*，1，651 (1988)
- 14) 高村日出夫，安田 顕，大和康二；*ibid.*，1，1626 (1988)
- 15) Y. Tajiri, S. Simada, M. Sakurai, T. Adaniya；SAE, 900508 (1990)
- 16) 稲垣淳一，森田正哉，西本昭彦；材料とプロセス，3，661 (1990)
- 17) 森田正哉，稲垣淳一，西本昭彦，小池哲弘，鷺山勝；材料とプロセス，3，662 (1990)
- 18) Y. Sosiki, W. Ishida, A. Iida, T. Kanamaru, J. Morita；GALVATECH'89, p.329 (1989)
- 19) 黒川重男，大和康二，市田敏郎，祖式愛知，沼田充弘，福井 栄；鉄と鋼，72，[13]，S1331 (1986)
- 20) J. Pelerin, B. Bramaud, D. Coutsouradis, S. Radtke；金属表面技術，33，474 (1982)
- 21) 田尻泰久，島田聰一，山地隆文，安谷屋武志；材料とプロセス，1，659 (1988)
- 22) 公文史城，内田和子，増原憲一；鉄と鋼，73，[13]，S1189 (1987)
- 23) 田野和広，岡 襄二，蒲田 稔，大部 操；金属表面技術，33，516 (1982)
- 24) 落合征雄，大羽 浩；鉄と鋼，75，298 (1989)
- 25) D. C. ヘルシャフト，J. ペレリン，B. ブラモード；鉛と亜鉛，106，p. 1 (1982)
- 26) 山田正人，岡 賢，羽田隆司，馬淵道夫；鉄と鋼，72，[5]，S453 (1986)
- 27) 山田利郎，川瀬尚男；*ibid.*，72，1021 (1986)
- 28) 内田幸夫，服部保徳，安藤敦司，広瀬裕輔；*ibid.*，73，[13]，S1193 (1987)
- 29) 樋口征順，田野和広，蒲田 稔，野村幸雄，藤永実，伏野哲夫；*ibid.*，66，S1016 (1980)
- 30) 杉山誠司，永井和範；材料とプロセス，2，1679 (1989)
- ~~~~~